

УДК 541.64:539.3:547.458.82

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ПРОЧНОСТИ ТРИАЦЕТАЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ,
БЛИЗКИХ К ТЕМПЕРАТУРЕ ЕЕ РАЗЛОЖЕНИЯ

Нарзуллаев Б. Н., Абдуллаев Х. М., Мирзоева В. А.

В работе сделана попытка выяснить причину отклонения долговечности от прямолинейной зависимости в координатах $\lg \tau(\sigma)$ в области температур выше температуры их стеклования. Опыты проводили на пленках триацетатцеллюзы при температурах 170, 200 и 250°. На основании проведенных исследований предполагается, что аномальный ход кривой долговечности обусловлен ускоренными процессами релаксации и терморазложения полимера.

В настоящее время в литературе имеется большое количество работ, посвященных исследованию температурно-временной зависимости прочности полимеров [1–7]. Как известно, долговечность твердых тел в достаточно широком диапазоне температур и напряжений описывается экспоненциальным уравнением

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right) \quad (1)$$

Физическая сущность данной формулы заключается в том, что вероятность каждого единичного акта разрушения, требующего преодоления барьера $U_0 - \gamma\sigma$, определяется только вероятностью флюктуационного разрыва связи [8]. Однако в сложных условиях опыта, когда материал подвергается воздействию нескольких факторов (напряжение, облучение, среда, стабилизирующие добавки), или при температурах, близких к температуре разложения, наблюдается ускорение (замедление) разрушения, что приводит к проявлению дополнительных эффектов, усложняющих зависимость (1). В связи с этим представляет определенный интерес изучение прочностных свойств полимеров при высоких температурах, где ускорены явления, связанные с химическими и релаксационными процессами.

Ранее в работе [9] были проведены исследования нитроцеллюлозы в области высоких температур и обнаружено, что прямая экспоненциальной зависимости логарифма долговечности от напряжения, описываемая уравнением (1), при некотором напряжении $\sigma = \sigma'$ терпит излом. Было сделано предположение, что такой ход зависимости $\lg \tau(\sigma)$ обусловлен изменением характера разрушения нитроцеллюлозы.

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению температурно-временной зависимости прочности твердых полимеров в области высоких температур.

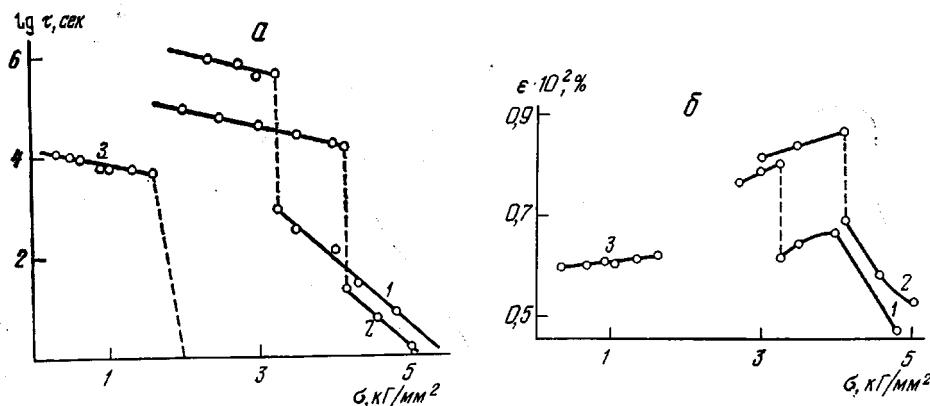
В качестве объекта исследования была выбрана триацетатцеллюлоза. Выбор этот не случаен. Как известно [10], триацетатцеллюлоза является материалом более термостойким, чем нитроцеллюлоза, и при определенных условиях кристаллизующимся. Кроме того, даже при температурах выше температуры ее стеклования максимальная деформация триацетатцеллюлозы до разрушения не превышает 85–90%,

что вполне удовлетворяет условиям испытания на рычажных установках, описанных в работе [11] и применяемых в данной работе.

Испытания проводили на образцах из пленок, содержащих 9% трифенилfosфата и 3% дигутилфталата, вырезанных в форме двойных лопаток сечением $0,17 \cdot 4,0 \text{ mm}^2$ и длиной рабочей части 22 mm при температурах 170, 200 и 250° в условиях одноосного растяжения.

На рисунке, а приведены графики зависимости логарифма долговечности образцов триацетатцеллюлозы от растягивающего напряжения для вышеперечисленных температур. Каждая точка на прямых для напряжений $\sigma > \sigma'$ представляет собой наиболее вероятное значение из 80—100 измерений, а для $\sigma < \sigma'$ — среднее арифметическое из 5—8 измерений.

Из рисунка видно, что для температур 170 и 200° в полулогарифмических координатах эта зависимость представлена двумя прямолинейными



Зависимость логарифма долговечности (а) и относительного разрывного удлинения (б) триацетатцеллюлозы от напряжения при температуре 170 (1), 200 (2) и 250° (3)

участками, один из которых соответствует большим напряжениям (I), второй малым (II). Причем переход от прямой, соответствующей области напряжений I ($\sigma > \sigma'$), к прямой, соответствующей области II ($\sigma < \sigma'$), при 170 и 200° происходит скачком.

Как следует из графика, в области II долговечность в значительной мере зависит от температуры. Так, с повышением температуры от 170 до 250° τ падает более чем на три порядка, тогда как в области I это изменение незначительно. Напряжение излома с температурой изменяется не монотонно: вначале растет, потом падает.

Прямолинейные участки I и II в вышенназванных координатах имеют различный наклон. Это указывает на разную степень зависимости долговечности от напряжения при больших и малых σ .

Различная температурная и силовая зависимость долговечности свидетельствует об изменении характера разрушения триацетатцеллюлозы при переходе от больших напряжений к малым.

При долговечностях, соответствующих области I, время теплового воздействия на образцы небольшое, следовательно, образец не успевает подвернуться значительной термоокислительной деструкции, что можно грубо оценить по изменению окраски образца (цвет пленок не изменяется). Поэтому естественно предполагать, что разрыв молекулярных цепей будет происходить в основном за счет механодеструкции.

Очевидно, в полимере под действием напряжения, особенно в условиях интенсивного протекания релаксационных процессов, развиваются два конкурирующих явления: а) рост трещин, приводящий к разрушению, и б) ориентация макромолекул в зоне разрушения, упрочняющая материал. Соотношение скоростей протекания этих процессов, по-видимому, и определяет характер и закономерности разрушения полимера.

При больших нагрузках благодаря значительной концентрации напряжения в вершине трещины разрушения последняя растет с большой скоростью и перегрупировка молекулярных цепей, приводящая к ориентационному упрочнению полимера, не успевает осуществляться. Если через τ обозначить время жизни полимера под нагрузкой, а через τ_p время, необходимое для тепловой перегрупировки макромолекул (т. е. время релаксации), то закономерность разрушения триацетатцеллюлозы в области I будет определяться условием $\tau < \tau_p$.

Необходимо также отметить, что поскольку долговечность в области I (как будет показано ниже) обусловлена скоростью роста магистральных трещин, а время появления трещин разрушения и скорость их роста зависит от дефектности образца, то положение прямых I определяется качеством приготовления последних. Как показали опыты, в зависимости от величины дефектов, получающихся при изготовлении образцов, прямые I могут смещаться влево или вправо, что приводит к соответствующему смещению значения σ' .

Иная картина наблюдается при малых напряжениях. В области II концентрируемое у вершины зародышевой микротрещины напряжение оказывается недостаточно для того, чтобы вызвать ее немедленный рост и, следовательно, быстрое разрушение полимера. А времени до начала ускоренного роста трещины в этом случае достаточно для перегрупировки макромолекул в процессе деформации, обеспечивающей ориентационное упрочнение образца. Это и приводит к скачкообразному возрастанию долговечности. В данном случае $\tau_p < \tau$.

Подтверждением сказанного выше служит приведенная на рисунке, б зависимость относительной деформации ε триацетатцеллюлозы до разрушения от напряжения. Из графика видно, что большим значениям напряжения соответствуют малые значения относительной деформации, а малым напряжениям (область II) относительно высокие ε . При температуре 200° для напряжений в начале загиба ($\sigma = 4,15 \text{ кГ/мм}^2$) и до загиба ($\sigma = -5,0 \text{ кГ/мм}^2$) $\Delta\varepsilon$ составляет 67%, а для температуры 170° при $\sigma = 3,5$ и $4,8 \text{ кГ/мм}^2$ $\Delta\varepsilon = 66\%$.

Отклонение от прямолинейной зависимости $\lg \tau(\sigma)$ наблюдалось и ранее. Например, в работе [12] было показано, что такое отклонение может быть вызвано развитием вынужденной эластичности в ПММА, который находился в стеклообразном состоянии. С понижением напряжения значения долговечности возрастили более резко, чем по экспоненте, и кривые $\lg \tau(\sigma)$ круто поднимались в область больших значений τ .

Казалось бы, что и в нашем случае развитие ориентационных процессов, упрочняющих материал, должно приводить к подобным результатам. Однако необходимо учитывать то, что при температурах исследования начинается термическая деструкция триацетатцеллюлозы. И если в области I она не успевает внести существенного вклада в долговечность полимера, то в области II, где благодаря малым нагрузкам образец длительное время находится при высокой температуре, термическая деструкция играет решающую роль и значительно понижает долговечность.

Как видно из рисунка, а, переход прямой из области I в область II осуществляется скачком, причем напряжениям скачков (4,15 кГ/мм² для 200° и 3,5 кГ/мм² для 170°) соответствуют два наиболее вероятных значения долговечности, одно из которых укладывается на прямую в области I, второе — на прямую в области II. Кривая статистического распределения образцов по прочности (опыты проводили на 100 образцах) при указанных выше напряжениях имеет два почти равнозначных максимума. Скачки долговечности соответствуют также скачки относительного удлинения до разрыва (рисунок, б).

Наличие скачка на кривых $\lg \tau(\sigma)$ и $\varepsilon(\sigma)$, на наш взгляд, связано с ориентацией полимера, и можно предполагать, что для предельно ориентированных до испытания на долговечность образцов переход из области I

в область II будет сопровождаться просто изломом прямой. Вместе с тем при переходе в область малых напряжений резко уменьшается разброс значений долговечности. Таким образом, даже по разбросу значений τ можно судить о том, какой области напряжений эти значения принадлежат. Если разброс большой, то мы находимся в области I, если малый, то в области II.

При 250° область I обнаружить не удалось; получена только прямая в области II, так как при напряжении $1,6 \text{ кГ/мм}^2$ $\lg \tau = 3,6$, а при напряжении 2 кГ/мм^2 образцы разрушаются мгновенно. Это может быть связано с тем, что при этой температуре образцы в процессе испытания разлагаются и становятся хрупкими, поэтому при напряжениях более $1,6 \text{ кГ/мм}^2$ они сразу же разрушаются.

Таким образом, данные исследования, приведенные выше, дают возможность утверждать, что при температурах, близких к температуре разложения триацетатцеллюлозы, природа разрушения остается термофлуктуационной. Но в связи с ускорением процессов релаксации, термодеструкции и окислительной деструкции в данной области температур разрушение настолько усложняется, что на графике зависимости $\lg \tau(\sigma)$ мы имеем прямые с разным углом наклона, причем излом этих прямых для каждой температуры происходит при определенном значении σ' .

Область I характерна тем, что процессы релаксации здесь не вносят существенного вклада в долговечность полимера, так как $\tau < \tau_p$. Разрушение в этой области происходит в основном под действием механической нагрузки, которая снижает потенциальный барьер, облегчая термофлуктуационный спад напряженных связей. Микроскопические исследования показали, что нарушение сплошности материала осуществляется путем прорастания магистральной трещины, время ее роста занимает большую часть жизни образца, т. е. разрушение в этом случае носит локальный характер и определяется ростом трещины.

В области II, где $\tau_p < \tau$, релаксационные процессы оказывают значительное влияние на долговечность полимера, приводя к ориентационному упрочнению. Разрушение, очевидно, принимает объемный характер. В этой области напряжений в связи с достаточно продолжительным временем жизни образца значительное влияние на долговечность начинает оказывать температура. Таким образом, процессы релаксации, с одной стороны, и процессы терморазложения — с другой, определяют положение прямой в области II.

Как известно [10], длительное воздействие более низкой температуры может вызвать такие же изменения, как и кратковременные воздействия более высокой температуры. Следовательно, можно предполагать, что излом прямой $\lg \tau(\sigma)$ имеет место и при более низких температурах, однако из-за малой скорости термоокислительной деструкции положение загиба определить практически не представляется возможным.

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
27 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, Ж. техн. физики, 23, 1677, 1953.
2. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Сб. Некоторые проблемы прочности твердого тела, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 68.
3. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
4. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, «Химия», 1964.
5. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнёв, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1972.
6. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1957, № 11, 78.
7. Н. И. Песчанская, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 7, 441, 1961.
8. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. Н. Санфирова, Высокомолек. соед., 6, 1092, 1964.

9. Г. М. Баргенев, Б. Н. Нарзуллаев, В. А. Мирзоева, С. Ю. Мирзоев, Высокомолек. соед., А14, 2022, 1972.
 10. В. В. Коршак, Химическое строение и температурные характеристики полимеров, «Наука», 1970.
 11. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Ж. техн. физики, 25, 66, 1955.
 12. М. И. Бессонов, М. П. Кузнецов, Высокомолек. соед., 1, 761, 1959.
-

**THE STUDY OF TEMPERATURE-TIME DEPENDENCE OF CELLULOSE
TRIACETATE STRENGTH AT TEMPERATURES CLOSE TO THAT
OF ITS DEGRADATION**

Narzullaev B. N., Abdullaev Kh. M., Mirzoeva V. A.

Summary

An attempt is made to clear up a reason of durability deviation from a straight-line dependence in the $\lg \tau(\sigma)$ coordinates in the region of temperatures above their glass temperature. The tests have been performed with cellulose triacetate films at temperatures 170, 200 and 250°. It is proposed on the basis of performed investigations that the anomalous variation of the durability curve is caused by the accelerated processes of relaxation and thermal degradation of polymer.
